

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 6 C08F 10/02, 210/02, 290/00, 8/04	A1	(11) 国際公開番号 WO 95/11931 (43) 国際公開日 1995年5月4日 (04.05.95)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01792 (22) 国際出願日 1994年10月26日(26. 10. 94) (30) 優先権データ 特願平5/266803 1993年10月26日(26. 10. 93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 町田修司(MACHIDA, Shuji)(JP/JP) 三谷尚洋(MITANI, Masahiro)(JP/JP) 渡辺正美(WATANABE, Masami)(JP/JP) 藪ノ内伸浩(YABUNOUCHI, Nobuhiro)(JP/JP) 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 大谷 保(OHTANI, Tamotsu) 〒105 東京都港区虎ノ門5丁目3番2号 神谷町アネックス4階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).		添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : BRANCHED ETHYLENE MACROMONOMER AND POLYMER PRODUCED THEREFROM (54) 発明の名称 分岐状エチレン系マクロモノマー及びそれを用いた重合体 (57) Abstract A branched ethylene macromonomer which, when used as a comonomer, gives a copolymer excellent in processability and, when hydrogenated, gives a product useful in various applications as a wax; a copolymer excellent in processability and produced from the macromonomer as a comonomer; and a low-molecular-weight branched ethylene polymer produced by hydrogenating the macromonomer. The macromonomer is a compound derived from ethylene alone or together with other olefin(s) and has such characteristics that (a) it has a molar ratio of the terminal methyl group to the vinyl group of higher than 1 up to 100, and further has a branch other than the one directly derived from the other olefin(s); (b) the proportion of the vinyl group is at least 70 mole % of the unsaturated groups as a whole; and (c) it has a weight-average molecular weight of 100 to 20,000 in terms of polyethylene as measured by GPC.		

(57) 要約

コモノマーとして成形加工特性に優れる共重合体を与え、また水添処理することにより、ワックスとして種々の用途に有用な水添物を与える分岐状エチレン系マクロモノマー、このマクロモノマーをコモノマーとする成形加工特性に優れる共重合体、及び該マクロモノマーを水添処理してなる低分子量の分岐状エチレン系重合体が開示されている。

本発明の分岐状エチレン系マクロモノマーは、エチレン単独又はエチレンと他のオレフィン類とから誘導されたものであって、(a) 末端メチル基／ビニル基モル比が1より大きく100以下であり、該他のオレフィン類から直接誘導される分岐以外の分岐を有し、(b) 全不飽和基に占めるビニル基の割合が70モル%以上であり、かつ(c) GPC法により測定したポリエチレン換算の重量平均分子量が100～20,000のマクロモノマーである。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
BB	バルバドス	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BE	ベルギー	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BF	ブルキナ・ファソ	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャド
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MR	モリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		

明 細 書

分岐状エチレン系マクロモノマー及びそれを用いた重合体 技術分野

本発明は新規な分岐状エチレン系マクロモノマー、それを用いた共重合体及び該マクロモノマーを水添処理してなる分岐状エチレン系重合体に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、モノマーとして成形加工特性に優れる共重合体を与え、また水添処理することにより、ワックスとして種々の用途に有用な水添物を与える分岐状エチレン系マクロモノマー、このマクロモノマーをモノマーとする成形加工特性に優れる共重合体、及び該マクロモノマーを水添処理してなる低分子量の分岐状エチレン系重合体（ワックス）に関するものである。

背景技術

従来、ポリエチレンやエチレン- α -オレフィン共重合体は、分子量、分子量分布、共重合性（ランダム性、ブロック性、分岐度分布）、さらにはジエンなどの第3成分の添加により分岐を導入するなどで一次構造をコントロールすることがなされてきた。

ところで、エチレン系重合体の成形方法は多岐にわたり、代表的な成形方法としては、例えば射出成形、押出し成形、ブロー成形、インフレーション成形、圧縮成形、真空成形などが知られている。このような成形方法においては、加工特性を向上して加工コストを低下させるために、高速成形性の付与や成形加工の低エネルギー化の試みが長年にわたって行われてきており、それぞれの用途に合った最適な物性を付与し、最適な加工特性でもって成形することが重要な課題となっている。

また、近年、均一系メタロセン系触媒は、オレフィン間の共重合

性に優れ、得られるポリマーの分子量分布が狭く、かつ従来のバナジウム系触媒と比較して極めて高い触媒活性を示すことが明らかにされた。したがって、このような特徴をいかして様々な用途分野への展開が期待されている。しかしながら、一方でメタロセン系触媒により得られたポリオレフィンには、その成形加工特性に問題が多く、押し出し成形、ブロー成形やインフレーション成形の際には制限を免れないという欠点を有している。

このような問題を解決するために、長鎖分岐を導入したオレフィン系重合体が種々開示されている。例えば（１） α ， ω -ジエン、環式エンドメチレン系ジエンを用いた長鎖分岐を有するオレフィン系共重合体（特開昭４７－３４９８１号公報）、（２）非共役ジエンとオレフィンとを共重合させる際、重合を２段階で行い、高分子量体部の非共役ジエン含有量が、低分子量体部のそれより多い共重合体の製造方法（特開昭５９－５６４１２号公報）、（３）メタロセン／アルミノキサン系触媒を用いた、エチレン／ α -オレフィン／１，５-ヘキサジエン共重合体（特表平１－５０１５５５号公報）、（４）０価又は二価のニッケル化合物と特定のアミノビス（イミノ）化合物を触媒とし、 α ， ω -ジエンをエチレンと共重合することにより、長鎖分岐を導入する方法（特開平２－２６１８０９号公報）、（５）上記（４）と同一の触媒成分を用い、エチレンのみを重合することによって得られる短鎖分岐，長鎖分岐の双方を含むポリエチレン（特開平３－２７７６１０号公報）などが開示されている。

しかしながら、上記（１）の共重合体においては、ジエン成分が長鎖分岐の形成に関与すると同時に、架橋反応を併発し、フィルム成形時にゲルが発生したり、また溶融特性が逆に低下し、制御範囲が極端に狭い上、共重合反応性も低く、低分子量体の生成に基づく

物性低下などの問題がある。(2)の共重合体の製造方法においては、高分子量成分に長鎖分岐を導入するために、架橋による分子量の増大が著しく、不溶不融化やゲル化を併発するおそれがあり、制御範囲が狭い上、共重合反応性も低く、低分子量体の生成に基づく物性低下などの問題がある。また、(3)の共重合体においては、分子量分布が狭く、押し出し成形、ブロー成形やフィルム成形などに対して不利である上、1, 5-ヘキサジエンの環化反応の進行によって分岐点を形成するための有効モノマー濃度が低いなどの欠点がある。さらに、(4)の長鎖分岐を導入する方法はゲルの発生や物性の制御範囲がせまいなどの問題を有している。また、(5)のポリエチレンは、エチル分岐、ブチル分岐を全く含まない重合体であり、物性の制御、例えば密度の制御をメチル分岐で行うため、機械物性が低下しやすいなどの問題点を有している。

また、共重合方法により加工特性を付与したエチレン系重合体の製造方法、例えば予備重合により高分子量体 ($[\eta] = 10 \sim 20$ デシリットル/g) を製造したのち、本重合によってエチレン/ α -オレフィン共重合体を製造する方法が開示されている(特開平4-55410号公報など)。しかしながら、この方法においては、得られる共重合体の溶融特性を変化させ、溶融張力を増加させる効果を示すものの、フィルムゲルが発生しやすいという欠点がある。

さらに、メタロセン系触媒を用いたエチレン系重合体やその製造方法、例えば(1)拘束幾何型触媒を用いてエチレン系重合体を製造する方法及びそれによって得られるエチレン系共重合体(特開平3-163088号公報、WO93/08221号公報)、(2)多孔質無機酸化物(アルミニウム化合物)を担体として用いた、担持メタロセン触媒によるポリオレフィンの製造方法(特開平4-1

0 0 8 0 8 号公報)、(3) 特定のハフニウム系触媒によって、エチレンと α -オレフィンとから誘導される分子量分布が狭く、熔融流動特性を向上させたエチレン/ α -オレフィン共重合体(特開平2-276807号公報)が開示されている。

しかしながら、上記(1)の技術においては、得られるエチレン系共重合体が分子量分布及び分岐度分布共に狭いものであり、この両方を個別に制御することができない。さらに、このエチレン系共重合体には、長鎖分岐が存在し、加工特性、すなわち熔融流動特性に優れる旨の記載があるが、まだ不十分であり、他の重要な加工特性、とりわけ成形安定性(スウエル比、熔融張力など)に関する具体的な記述もない。

また、上記(2)の製造方法においては、得られるエチレンと α -オレフィンとの共重合体はダイスウエル比が大きいとされているが、ここに開示されたエチレン/ブテン-1共重合体の融点に対するダイスウエル比の関係をみると、融点の上昇に伴い、ダイスウエル比が低下することは明らかである。したがって、フィルムやシート成形時に問題となるネックインに関係するダイスウエル比を融点範囲の広い領域で制御した共重合体を提供することはできない。

一方、(3)に開示されているものは、 α -オレフィン単位を必須単位として含む共重合体であり、さらに樹脂密度 0.92 g/cm^3 を超える共重合体は含まれていない。また(1)と同様に分子量分布及び分岐度分布は狭く、この両方を個別に制御することはできない。

また、WO 94/07930号公報には、分岐成分として直鎖状のマクロモノマーセグメントを有する分岐状ポリオレフィンが開示されている。この技術においては、長鎖分岐の効果として、熔融流

動の活性化エネルギー及び溶融張力が増大することが明記されているが、成形安定性の因子として極めて重要なスウエル比に関する記述がなく、また、ポリマー物性に大きな影響を与える組成分布の記述もない。更に実施例に示されたマクロモノマーの解析結果には、極めて重要な末端不飽和基に関する記述がない。従って、共重合によりマクロモノマーがポリマー連鎖に組み込まれたか否かは極めて不明確である。

他方、低密度ポリエチレン（LDPE）は、現状ポリエチレン系樹脂の中で最も加工特性に優れているものの、その分子構造は複雑でありすべては解明されていないが、その特性は長鎖分岐及びその構造にあることが明白である。したがって、成形安定性を得るためにスウエル比を制御するには、WO 94 / 0 7 9 3 0 号公報に開示されているように、単に直鎖状の長鎖分岐を導入するのみでは不十分である。

ところで、メタロセン系触媒を用いて得られるエチレン系共重合体は、前記したように分子量分布が狭く、それに伴って分岐度分布も狭いために、高分岐成分の低分子量体が少なく、ヒートシール性やESCR（耐環境応力亀裂性）の向上が見込める。また、フィルムインパクトのような機械物性も向上するが、引き裂き強度は逆に低下する。さらに、均一性が高いために、フィルムの透明性は良好とされている。

一方、従来の不均一系触媒を用いて得られるエチレン系共重合体は分子量分布及び分岐度分布が共に広く、特に高分岐低分子量体が副生するため、ヒートシール性やESCRは低下する傾向にあるといわれているが、引き裂き強度に優れるという利点を有している。

このように、分子量分布、分岐度分布、長鎖分岐及びその構造が

樹脂性能に与える影響は極めて大きく、これらを任意に制御したエチレン系共重合体は、種々の用途分野において好適に用いられる。

他方、分岐状エチレン系マクロモノマーは、これをコモノマーとして用いることにより、得られる共重合体に、ゲル化を伴うことなく容易に長鎖分岐を導入することができ、その結果、該共重合体は成形加工特性に優れたものになる。また、該分岐状エチレン系マクロモノマーは、水添処理することにより、ワックスとして、例えば、粘度指数の制御された潤滑油基剤や添加剤など、種々の用途に有用な低分子量の分岐状エチレン系重合体を与える。

このように、分岐状エチレン系マクロモノマーは極めて有用な化合物である。

低分子量ポリエチレン（ポリエチレンワックス）を製造する方法として、メタロセン系触媒を用い、水素の存在下にエチレンを気相重合させる方法が開示されている（特表平 3 - 5 0 2 2 0 9 号公報）。しかしながら、この方法においては、分子量の調節に水素を用いているので、末端ビニル基の含有量が低下するのを免れず（ α -オレフィン／エチレン共重合系ではさらに低下する）、得られた低分子量ポリエチレンはマクロモノマーとして使用できない。

また、 $Ti(OR)_4$ （Rはアルキル基又はアリール基）系触媒を用い、エチレンを重合させる方法が開示されている（特開平 6 2 - 6 1 9 3 2 号公報）。しかしながら、この方法はエチレンの二量体であるブテン-1を高選択率で製造するのが目的であって、エチレンの二量体や三量体、さらにはエチレン／ブテン-1共重合体は生成するが、マクロモノマーとして有用なエチレンオリゴマーは生成しない。

発明の開示

本発明は、このような事情のもとで、モノマーとして成形加工特性に優れる共重合体を与え、また水添処理することによりワックスとして種々の用途に有用な低分子量の分岐状エチレン系重合体を与える新規な分岐状エチレン系マクロモノマー、このものをモノマーとする成形加工特性に優れる共重合体、及び該マクロモノマーを水添処理してなる低分子量の分岐状エチレン系重合体を提供することを目的としてなされたものである。

そこで、本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、エチレン単独又はエチレンと α -オレフィン類、環状オレフィン類およびスチレン類の一種以上とから誘導されたものであって、末端メチル基とビニル基とのモル比が一定の範囲にあり、かつ該 α -オレフィン類、環状オレフィン類およびスチレン類より直接誘導される分岐以外の分岐を有し、全不飽和基に占めるビニル基の割合及び重量平均分子量が特定の範囲にある分岐状エチレン系マクロモノマーが、モノマーとして成形加工特性に優れる共重合体を与えること、そして上記マクロモノマーとエチレンや α -オレフィン類、環状オレフィン類およびスチレン類の一種以上とを共重合させて得られた該マクロモノマーセグメントを特定の割合で含有し、かつ極限粘度が特定の範囲にある共重合体が成形加工特性に優れることを見出した。さらに、上記分岐状エチレン系マクロモノマーを水添処理してなる実質上不飽和基を含まない低分子量の分岐状エチレン系重合体はワックスとして種々の用途に有用であることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) エチレンから誘導されるマクロモノマー、又はエチレンと、

炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類の中から選ばれた少なくとも一種とから誘導されるマクロモノマーであって、(a) 末端メチル基とビニル基とのモル比〔末端メチル基／ビニル基〕が 1 より大きく 100 以下であり、かつ α -オレフィン、環状オレフィン又はスチレン類より直接誘導される分岐以外の分岐を有すること、(b) 全不飽和基に占めるビニル基の割合が 70 モル％以上であること、及び (c) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によって測定したポリエチレン換算の重量平均分子量 (Mw) が 100 ～ 20,000 の範囲にあることを特徴とする分岐状エチレン系マクロモノマー、

(2) 上記 (1) の分岐状エチレン系マクロモノマーと、エチレン、炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類の中から選ばれた少なくとも一種とから誘導された共重合体であって、該マクロモノマーセグメントの含有量が 0.001 ～ 90 重量％であり、かつデカリン中、温度 135℃にて測定した極限粘度が 0.01 ～ 20 デシリットル／gであることを特徴とする共重合体、

(3) 上記 (1) の分岐状エチレン系マクロモノマーを水添処理してなる実質上不飽和基を含まない分岐状エチレン系重合体、を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の分岐状エチレン系マクロモノマーは、エチレン単独、又はエチレンと、炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類の中から選ばれた少なくとも一種とから誘導されたものである。ここで、炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィンとしては、例えばプロピレン；ブテンー 1；ヘキセンー 1；オクテンー 1；デセンー 1；エイコセンー 1；4-メチルペンテンー 1；3-メチル

ブテン-1などを挙げることができる。また、環状オレフィンとしては、例えばノルボルネン；5-メチルノルボルネン；5-エチルノルボルネン；5-プロピルノルボルネン；5, 6-ジメチルノルボルネン；1-メチルノルボルネン；7-メチルノルボルネン；5, 5, 6-トリメチルノルボルネン；5-フェニルノルボルネン；5-ベンジルノルボルネン；1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン；2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン；2-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン；2, 3-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン；2-ヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン；2-エチリデン-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン；2-フルオロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン；1, 5-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン；2-シクロヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン；2, 3-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン；2-イソブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン；1, 2-ジヒドロジシクロペンタジエン, 5-クロロノルボルネン；5, 5-ジクロロノルボルネン；5-フルオロノルボルネン；5, 5, 6-トリフル

オロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン；5-クロロメチルノルボルネン；5-メトキシノルボルネン；5, 6-ジカルボキシルノルボルネンアンハイドレート；5-ジメチルアミノノルボルネン；5-シアノノルボルネンなどを挙げる事ができる。

さらに、スチレン類としては、例えばスチレン、p-メチルスチレン；o-メチルスチレン；m-メチルスチレン；2, 4-ジメチルスチレン；2, 5-ジメチルスチレン；3, 4-ジメチルスチレン；3, 5-ジメチルスチレン；p-ターシャリーブチルスチレンなどのアルキルスチレン、p-クロロスチレン；m-クロロスチレン；o-クロロスチレン；p-ブロモスチレン；m-ブロモスチレン；o-ブロモスチレン；p-フルオロスチレン；m-フルオロスチレン；o-フルオロスチレン；o-メチル-p-フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン、4-ビニルビフェニル；3-ビニルビフェニル；2-ビニルビフェニルなどのビニルビフェニル類、1-(4-ビニルフェニル)-ナフタレン；2-(4-ビニルフェニル)-ナフタレン；1-(3-ビニルフェニル)-ナフタレン；2-(3-ビニルフェニル)-ナフタレン；1-(2-ビニルフェニル)-ナフタレン；2-(2-ビニルフェニル)-ナフタレンなどのビニルフェニルナフタレン類などを挙げる事ができる。

これらのエチレンと共重合させる単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の分岐状エチレン系マクロモノマーは、末端メチル基とビニル基とのモル比〔末端メチル基／ビニル基〕が1より大きく100以下であって、かつ分岐を有することが必要であり、共重合マクロモノマーの場合は、 α -オレフィン、環状オレフィン又はスチレン類より直接誘導される分岐以外の分岐を有している。このマクロ

モノマーに存在する分岐は、メチル分岐、エチル分岐、プロピル分岐、ブチル分岐などの分岐の主鎖の炭素数 1 ～ 5 の短鎖分岐やヘキシル分岐またはヘキシル分岐以上の分岐の主鎖の炭素数が 6 以上の長鎖分岐である。また 2 種以上の分岐が存在しても良い。この分岐鎖長は、好ましくは、炭素数 4 以上であり、より好ましくは、炭素数 6 以上である。炭素数 4 未満では、分岐状マクロモノマーとしての各種の性質、例えば、エチレンの共重合において十分な成形安定性を付与することに限界を生ずる。また、この分岐は、エチレン以外の α -オレフィン、環状オレフィン類あるいはスチレン類を含有しても良い。マクロモノマーに存在する分岐の同定は、炭素数 4 以下の分岐に関しては、 ^{13}C -NMR によって常法により解析可能である。一方、炭素数 6 以上の長鎖分岐に関しては、 ^{13}C -NMR で存在の確認は可能であるがその連鎖長を定量することは出来ない。その様な場合、有効な手段として、熔融流動体の解析及び高分子溶液の解析がある。これらの解析手段により、長鎖分岐の存在を明らかに出来ると同時に、直鎖状マクロモノマーとの構造の差異を明確にすることが可能である。

該ビニル基及びメチル分岐は ^1H -NMR (核磁気共鳴スペクトル) 及び ^{13}C -NMR の測定 [CDCl₃, 50 °C 又は TCB / C₆D₆ (80 / 20 V/V), 130 °C にて測定] により、求めることができる。

すなわち、 ^1H -NMR の測定において、4.8 ～ 5.0 ppm 及び 5.6 ～ 5.8 ppm にビニル基に起因するピークが存在し、0.7 ～ 0.9 ppm のメチル基ピークと 4.8 ～ 5.0 ppm のビニル基のピーク強度比は、通常

$$1.0 < (0.7 \sim 0.9 \text{ ppm}) / (4.8 \sim 5.0 \text{ ppm}) \leq 150$$

好ましくは

$1.5 \leq (0.7 \sim 0.9 \text{ ppm}) / (4.8 \sim 5.0 \text{ ppm}) \leq 100$
である。

また、 ^{13}C -NMRの測定において、LDPE（低密度ポリエチレン）にみられる四級炭素に結合したエチル分岐（メチル基：8 ppm）は存在しない。

該分岐状エチレン系マクロモノマーは、全不飽和基に占めるビニル基の割合が70モル%以上、好ましくは75モル%以上、より好ましくは80モル%以上であることが必要である。この割合が70モル%未満では、マクロモノマーとしての共重合効率が低下する。

さらに、該分岐状エチレン系マクロモノマーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によって測定したポリエチレン換算の重量平均分子量（Mw）が100～20,000、好ましくは150～18,000、より好ましくは180～16,000の範囲にあることが必要である。

一方、本発明の共重合体は、上記分岐状エチレン系マクロモノマーと、エチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類の中から選ばれた少なくとも一種とから誘導されたものである。該炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類としては、上記分岐状エチレン系マクロモノマーの説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。この分岐状エチレン系マクロモノマーと共重合させる単量体は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の共重合体においては、該分岐状エチレン系マクロモノマーセグメントの含有量が0.001～90重量%、好ましくは0.002～85重量%、より好ましくは0.01～80重量%の範囲にあるこ

とが必要である。この量が0.001重量%未満では、非ニュートン性及び溶融張力に劣り成形加工特性の向上効果が十分に発揮されないし、90重量%を超えると、機械的強度が低下する。

該マクロモノマーセグメントの含有量は、仕込みオレフィン量と未反応オレフィン量とから反応オレフィン量を求め、ポリマー収量との差から算出することができる。また、エチレン／マクロモノマー系では、主鎖メチレン基とマクロモノマーセグメントに基づくメチル基とのモル比から算出することができる。この場合、該メチレン基とメチル基とのモル比〔メチレン基／メチル基〕は通常1.5～3000の範囲である。

本発明の共重合体においては、重量平均分子量（ M_w ）とダイスウエル比（ D_R ）との関係が、式

$$D_R > 0.5 + 0.125 \times \log M_w$$

好ましくは

$$1.80 > D_R > 0.36 + 0.159 \times \log M_w$$

より好ましくは

$$1.75 > D_R > 0.16 + 0.210 \times \log M_w$$

さらに好ましくは

$$1.70 > D_R > -0.11 + 0.279 \times \log M_w$$

を満たすのが望ましい。

この D_R が〔 $0.5 + 0.125 \times \log M_w$ 〕以下では十分なスウエルが得られず、押出成形時にネックインなどの問題が生じる。

ここで、ダイスウエル比（ D_R ）は、東洋精機製作所製のキャピログラフを用いて、キャピラリーノズル〔直径（ D_0 ）＝1.275 mm，長さ（ L ）＝51.03 mm， $L/D_0 = 40$ ，流入角＝ 90° 〕より押出速度1.5 mm／分（剪断速度 10 sec^{-1} ）、温度 190°C

の条件で押出して得られたストランドの直径 (D_1 , mm) を求め、この直径をキャピラリーノズル径で除した値 (D_1 / D_0) をダイスウエル比 (D_R) とした。

なお、ストランドの直径 (D_1) は、押出したストランド長 5 cm (ノズル出口から 5 cm の長さ) の中央部の径の長軸及び短軸を 5 個の試料についてそれぞれ測定し、その平均値で表した。

さらに、該共重合体においては、昇温分別法によって得られる組成分布曲線の主ピークの半値幅 [W (°C)] と主ピークトップの温度位置 [T (°C)] との関係が、式

$$W \geq -24.9 + 2470 / T$$

好ましくは

$$W \geq -23.9 + 2470 / T$$

より好ましくは

$$W \geq -21.9 + 2470 / T$$

さらに好ましくは

$$W \geq -20.0 + 2470 / T$$

最も好ましくは

$$W \geq -18.0 + 2470 / T$$

を満たすのが望ましい。

この W が [$-24.9 + 2470 / T$] 未満では溶融物性及び機械物性が不十分であり、好ましくない。

なお、上記 W 及び T は、以下に示す昇温分別法により求めた値である。すなわち、カラム充填剤として Chromosorb PN AN (80 / 100 メッシュ) を充填した内径 10 mm, 長さ 250 mm のカラムに、135 °C で濃度約 6 g / リットルに調製したオージクロロベンゼンのポリマー溶液を定量ポンプで注入する。これを

10℃/時間の速度で室温まで降温して充填剤にポリマーを吸着結晶化させる。その後、20℃/時間の昇温速度条件でo-ジクロロベンゼンを2cc/分の速度で送液する。溶出したポリマーは、赤外線検出器（装置：1-A Fox Boro CVF社，セル：CaF₂）でその濃度を測定し、溶出温度に対する組成分布曲線を得、W及びTを求める。

本発明の共重合体はランダム共重合体，ブロック共重合体，グラフト共重合体のいずれであってもよく、また、炭素数3以上の α -オレフィンを用いる場合は、アタクチック構造，アイソタクチック構造，シンジオタクチック構造のいずれの構造を含んでいてもよい。さらに、デカリン中、温度135℃で測定した極限粘度が0.01～20デシリットル/g、好ましくは0.05～18デシリットル/g、より好ましくは0.1～15デシリットルの範囲にあることが必要である。この極限粘度が0.01デシリットル/g未満では、機械的性質に劣るし、20デシリットル/gを超えると、成形加工性が低下する。さらに、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定したポリエチレン換算の重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）との比M_w/M_nは、通常1.5～70の範囲である。

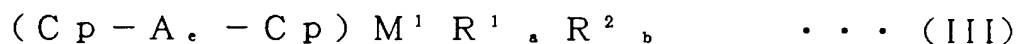
本発明の分岐状エチレン系マクロモノマーは、前記した特性を有するマクロモノマーが得られるような重合触媒の存在下、エチレン単独、又はエチレンと、炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類の中から選ばれた少なくとも一種とを重合させることにより、製造することができる。また、本発明の共重合体は、重合触媒の存在下、該分岐状エチレン系マクロモノマーと、エチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類の中から選ばれた少なくとも一種とを共重合させること

により、製造することができる。

上記分岐状エチレン系マクロモノマー及び共重合体の製造に用いられる重合触媒としては、例えば、(A) 遷移金属化合物及び (B) 該遷移金属化合物又はその派生物からイオン性の錯体を形成しうる化合物を主成分とするものを挙げるることができる。

該触媒における (A) 成分の遷移金属化合物としては、周期律表 3 ～ 10 族に属する金属又はランタノイド系列の金属を含む遷移金属化合物を使用することができる。

このような遷移金属化合物としては、種々のものが挙げられるが、4 族，5 族，6 族の遷移金属を含む化合物を好適に使用することができる。特に一般式



又は一般式



で示される化合物やその誘導体が好適である。

前記一般式 (I) ～ (IV) において、 M^1 はチタン，ジルコニウム，ハフニウム，バナジウム，ニオブウム，クロムなどの遷移金属を示し、Cp はシクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基，インデニル基，置換インデニル基，テトラヒドロインデニル基，置換テトラヒドロインデニル基，フルオレニル基又は置換フルオレニル基などの環状不飽和炭化水素基又は鎖状不飽和炭化水素基を示す。 R^1 ， R^2 ， R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に σ 結合性の配位子，キレート性の配位子，ルイス塩基などの配位子を示し、 σ 結合性の配位子としては、具体的には水素原子，酸素原子，ハロゲン

原子，炭素数 1 ～ 20 のアルキル基，炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基，アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のアシルオキシ基，アリル基，置換アリル基，ケイ素原子を含む置換基などを例示でき、またキレート性の配位子としては、アセチルアセトナート基，置換アセチルアセトナート基などを例示できる。A は共有結合による架橋を示す。a，b，c 及び d はそれぞれ独立に 0 ～ 4 の整数、e は 0 ～ 6 の整数を示す。R¹，R²，R³ 及び R⁴ はその 2 以上が互いに結合して環を形成してもよい。上記 C_p が置換基を有する場合には、該置換基は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基が好ましい。(II) 式及び (III) 式において、2 つの C_p は同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。

上記 (I) ～ (III) 式における置換シクロペンタジエニル基としては、例えばメチルシクロペンタジエニル基，エチルシクロペンタジエニル基；イソプロピルシクロペンタジエニル基；1，2-ジメチルシクロペンタジエニル基；テトラメチルシクロペンタジエニル基；1，3-ジメチルシクロペンタジエニル基；1，2，3-トリメチルシクロペンタジエニル基；1，2，4-トリメチルシクロペンタジエニル基；ペンタメチルシクロペンタジエニル基；トリメチルシリルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。また、上記

(I) ～ (IV) 式における R¹ ～ R⁴ の具体例としては、例えばハロゲン原子としてフッ素原子，塩素原子，臭素原子，ヨウ素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基としてメチル基，エチル基，n-プロピル基，イソプロピル基，n-ブチル基，オクチル基，2-エチルヘキシル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基としてメトキシ基，エトキシ基，プロポキシ基，ブトキシ基，フェノキシ基、炭素数 6 ～

20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、炭素数1～20のアシルオキシ基としてヘプタデシルカルボニルオキシ基、ケイ素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基、ルイス塩基としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、エチルベンゾエートなどのエステル類、アセトニトリル；ベンゾニトリルなどのニトリル類、トリメチルアミン；トリエチルアミン；トリブチルアミン；N，N-ジメチルアニリン；ピリジン；2，2'-ビピリジン；フェナントロリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、エチレン；ブタジエン；1-ペンテン；イソプレン；ペンタジエン；1-ヘキセン及びこれらの誘導体などの鎖状不飽和炭化水素、ベンゼン；トルエン；キシレン；シクロヘプタトリエン；シクロオクタジエン；シクロオクタトリエン；シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体などの環状不飽和炭化水素などが挙げられる。また、上記(III)式におけるAの共有結合による架橋としては、例えば、メチレン架橋，ジメチルメチレン架橋，エチレン架橋，1，1'-シクロヘキシレン架橋，ジメチルシリレン架橋，ジメチルゲルミレン架橋，ジメチルスタニレン架橋などが挙げられる。

前記一般式(I)で表される化合物としては、例えば、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム，(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム，(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム，(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム，(ペ

ンタメチルシクロペンタジエニル) トリメトキシジルコニウム,
(シクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム, (シクロペン
タジエニル) トリフェニルジルコニウム, (シクロペンタジエニル)
トリベンジルジルコニウム, (シクロペンタジエニル) トリクロロ
ジルコニウム, (シクロペンタジエニル) トリメトキシジルコニウ
ム, (シクロペンタジエニル) ジメチル (メトキシ) ジルコニウム,
(メチルシクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム, (メチ
ルシクロペンタジエニル) トリフェニルジルコニウム, (メチルシ
クロペンタジエニル) トリベンジルジルコニウム, (メチルシクロ
ペンタジエニル) トリクロロジルコニウム, (メチルシクロペンタ
ジエニル) ジメチル (メトキシ) ジルコニウム, (ジメチルシクロ
ペンタジエニル) トリクロロジルコニウム, (トリメチルシクロペ
ンタジエニル) トリクロロジルコニウム, (トリメチルシクロペン
タジエニル) トリメチルジルコニウム, (テトラメチルシクロペン
タジエニル) トリクロロジルコニウムなど、さらにはこれらにおい
て、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物が挙げ
られる。

前記一般式 (II) で表される化合物としては、例えばビス (シク
ロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, ビス (シクロペンタジ
エニル) ジフェニルジルコニウム, ビス (シクロペンタジエニル)
ジエチルジルコニウム, ビス (シクロペンタジエニル) ジベンジル
ジルコニウム, ビス (シクロペンタジエニル) ジメトキシジルコニ
ウム, ビス (シクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム, ビス
(シクロペンタジエニル) ジヒドリドジルコニウム, ビス (シクロ
ペンタジエニル) モノクロロモノヒドリドジルコニウム, ビス (メ
チルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, ビス (メチル

シクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム, ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム, ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム, ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム, ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) クロロメチルジルコニウム, ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ヒドリドメチルジルコニウム, (シクロペンタジエニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウムなど、さらにはこれらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

また、前記一般式 (III) で表される化合物としては、例えばエチレンビス (インデニル) ジメチルジルコニウム, エチレンビス (インデニル) ジクロロジルコニウム, エチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジメチルジルコニウム, エチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジクロロジルコニウム, ジメチルシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, ジメチルシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジメチルジルコニウム, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジクロロジルコニウム, [フェニル (メチル) メチレン] (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジメチルジルコニウム, エチレン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, シクロヘキシリデン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, シクロペンチリデン (9-フルオレニル) (シクロペン

タジエニル) ジメチルジルコニウム, シクロブチリデン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, ジメチルシリレン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム, ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, ジメチルシリレンスビス (インデニル) ジクロロジルコニウムなどが、さらには、これらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換して化合物が挙げられる。

さらに、前記一般式 (IV) で表される化合物としては、例えばテトラメチルジルコニウム, テトラベンジルジルコニウム, テトラメトキシジルコニウム, テトラエトキシジルコニウム, テトラブトキシジルコニウム, テトラクロロジルコニウム, テトラブロモジルコニウム, ブトキシトリクロロジルコニウム, ジブトキシジクロロジルコニウム, ビス (2, 5-ジ-tert-ブチルフェノキシ) ジメチルジルコニウム, ビス (2, 5-ジ-tert-ブチルフェノキシ) ジクロロジルコニウム, ジルコニウムビス (アセチルアセトナート) など、さらには、これらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

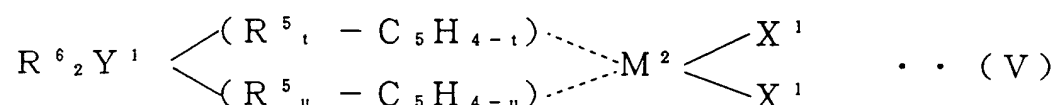
また、バナジウム化合物の具体例としては、バナジウムトリクロリド, バナジルトリクロリド, バナジウムトリアセチルアセトナート, バナジウムテトラクロリド, バナジウムトリブトキシド, バナジルトリクロリド, バナジルトリアセチルアセトナート, バナジルトリアセチルアセトナート, ジベンゼンバナジウム, ジシクロペンタジエニルバナジウム, ジシクロペンタジエニルバナジウムジクロリド, シクロペンタジエニルバナジウムジクロリド, ジシクロペンタ

ジエニルメチルバナジウムなどが挙げられる。

次に、クロム化合物の具体例としては、テトラメチルクロム，テトラ（*tert*-ブトキシ）クロム，ビス（シクロペンタジエニル）クロム，ヒドリドトリカルボニル（シクロペンタジエニル）クロム，ヘキサカルボニル（シクロペンタジエニル）クロム，ビス（ベンゼン）クロム，トリカルボニルトリス（ホスホン酸トリフェニル）クロム，トリス（アリル）クロム，トリフェニルトリス（テトラヒドロフラン）クロム，クロムトリス（アセチルアセトナート）などが挙げられる。

さらに、（A）成分として、前記一般式（III）の中で、置換若しくは無置換の2個の共役シクロペンタジエニル基（但し、少なくとも1個は置換シクロペンタジエニル基である）が周期律表の14族から選ばれる元素を介して互いに結合した多重配位性化合物を配位子とする4族遷移金属化合物を好適に用いることができる。

このような化合物としては、例えば一般式（V）



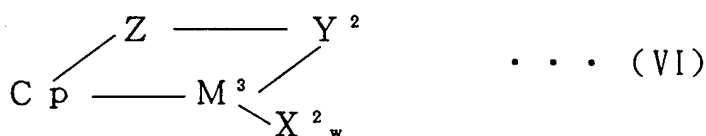
で表される化合物又はその誘導体を挙げることができる。

前記一般式（V）中の Y^1 は炭素，珪素，ゲルマニウム又はスズ原子， $R^5_u - C_5H_{4-u}$ はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、 t 及び u は1～4の整数を示す。ここで、 R^5 は水素原子，シリル基又は炭化水素基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、少なくとも片方のシクロペンタジエニル基には、 Y^1 に結合している炭素の隣の少なくとも片方の炭素上に R^5 が存在する。 R^6 は水素原子、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20

のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基を示す。 M^2 はチタン、ジルコニウム又はハフニウム原子を示し、 X^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基又は炭素数 1～20 のアルコキシ基を示す。 X^1 は互いに同一であっても異なってもよく、 R^6 も互いに同一であっても異なってもよい。

上記一般式 (V) における置換シクロペンタジエニル基としては、例えばメチルシクロペンタジエニル基；エチルシクロペンタジエニル基；イソプロピルシクロペンタジエニル基；1，2-ジメチルシクロペンタジエニル基；1，3-ジメチルシクロペンタジエニル基；1，2，3-トリメチルシクロペンタジエニル基；1，2，4-トリメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。 X^1 の具体例としては、ハロゲン原子として F，Cl，Br，I、炭素数 1～20 のアルキル基としてメチル基，エチル基，n-プロピル基，イソプロピル基，n-ブチル基，オクチル基，2-エチルヘキシル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基としてメトキシ基，エトキシ基，プロポキシ基，ブトキシ基，フェノキシ基、炭素数 6～20 のアリール基，アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基，トリル基，キシリル基、ベンジル基などが挙げられる。 R^6 の具体例としてはメチル基，エチル基，フェニル基，トリル基，キシリル基、ベンジル基などが挙げられる。

さらに、一般式 (VI)

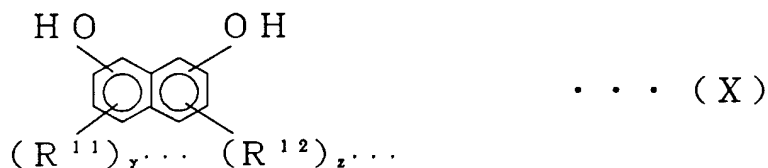
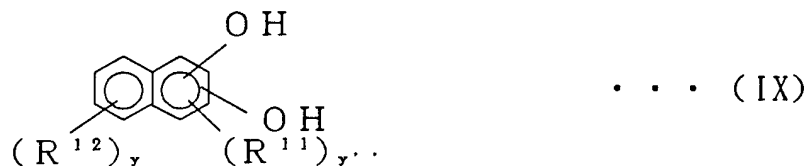
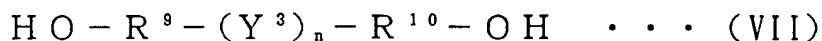


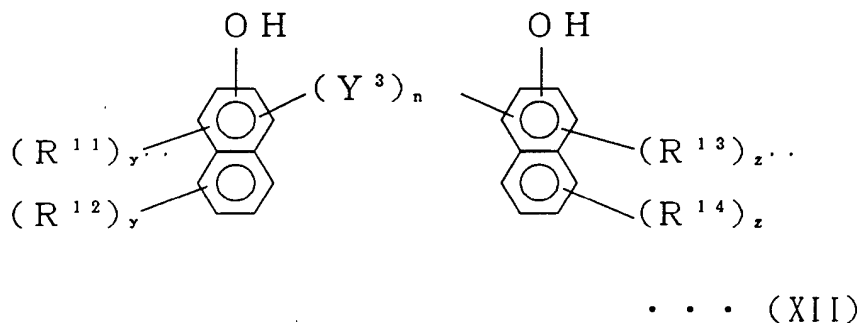
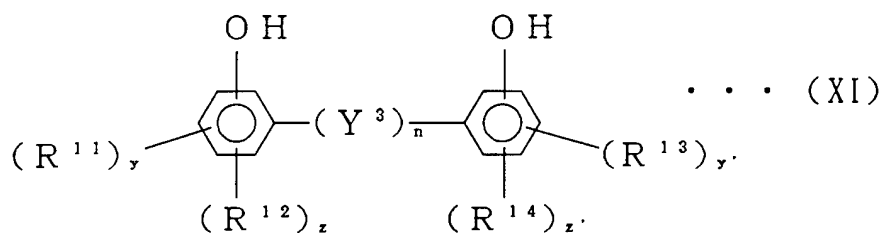
で表される化合物も包含する。該一般式 (VI) の化合物において、 C_p はシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基などの環状不飽和炭化水素基又は鎖状不飽和炭化水素基を示す。 M^3 はチタン、ジルコニウム又はハフニウム原子を示し、 X^2 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基又は炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基を示す。 Z は SiR^7_2 , CR^7_2 , $SiR^7_2SiR^7_2$, $CR^7_2CR^7_2$, $CR^7_2CR^7_2CR^7_2$, $CR^7 = CR^7$, $CR^7_2SiR^7_2$ 又は GeR^7_2 を示し、 Y^2 は $-N(R^8)-$, $-O-$, $-S-$ 又は $-P(R^8)-$ を示す。上記 R^7 は水素原子又は 20 個までの非水素原子をもつアルキル、アリール、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール基及びそれらの組合せから選ばれた基であり、 R^8 は炭素数 1 ~ 10 のアルキル若しくは炭素数 6 ~ 10 のアリール基であるか、又は 1 個若しくはそれ以上の R^7 と 30 個までの非水素原子の縮合環系を形成してもよい。 w は 1 又は 2 を示す。

上記一般式 (VI) で表される化合物の具体例としては、(第 3 級ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) - 1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド; (第 3 級ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) - 1, 2-エタンジイルチタンジクロリド; (メチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) - 1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド; (メチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) - 1, 2-エタンジイルチタンジクロリド; (エ

チルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-メチレンチタンジクロリド; (第3級ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド; (第3級ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジル; (ベンジルアミド) ジメチル- (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド; (フェニルホスフィド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジルなどが挙げられる。

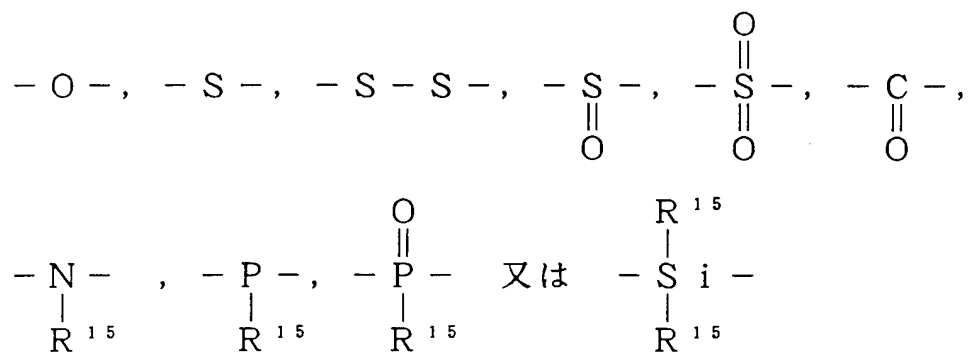
さらに、該(A)成分の遷移金属化合物としては、上記一般式(IV)で示した遷移金属化合物のうち、少なくとも2個のハロゲン原子又はアルコキシ基、あるいはそれぞれ2個のハロゲン原子とアルコキシ基が中心金属に結合した遷移金属化合物と、一般式(VII)~(XII)





で表されるジオールとの反応生成物も用いることができる。

上記一般式 (VII)～(XII)で表される化合物において、 R^9 及び R^{10} は炭素数 1～20 の炭化水素基であり、それらはたがいに同一でも異なっているいてもよく、 Y^3 は炭素数 1～20 の炭化水素基、

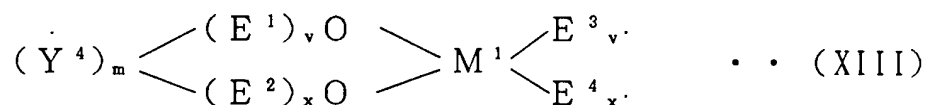


で示される基（ここで、 R^{15} は炭素数 1～6 の炭化水素基を示す。）である。 R^9 、 R^{10} 及び Y^3 で表される炭素数 1～20 の炭化水素基としては、例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、ジフェニルメチレン、エチリデン、*n*-プロピリデン、イソプ

ロピリデン，*n*-ブチリデン，イソブチリデン基などが挙げられるが、これらの中で、メチレン，エチレン，エチリデン，イソプロピリデン及びイソブチリデン基が好適である。*n*は0以上の整数を示すが、特に0又は1が好ましい。

また、 R^{11} ， R^{12} ， R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ炭素数1～20の炭化水素基，水酸基，ニトロ基，ニトリル基，ヒドロカルビロキシ基又はハロゲン原子を示し、これらはたがいに同一でも異なってもよい。炭素数1～20の炭化水素基としては、例えばメチル，エチル，*n*-プロピル，イソプロピル，*n*-ブチル，イソブチル，*t*-ブチル，*n*-アミル，イソアミル，*n*-ヘキシル，*n*-ヘプチル，*n*-オクチル，*n*-デシル，*n*-ドデシル基などのアルキル基、フェニル，ナフチル基などのアリール基、シクロヘキシル，シクロペンチル基などのシクロアルキル基、プロペニル基などのアルケニル基、ベンジル基などのアラルキル基を挙げることができるが、これらの中で炭素数1～10のアルキル基が好適である。*y*，*y'*，*y''*，*y'''*，*z*，*z'*，*z''*及び*z'''*は芳香族環に結合している置換基の数を表し、*y*，*y'*，*z*及び*z'*は0～4の整数、*y''*及び*z''*は0～2の整数、*y'''*及び*z'''*は0～3の整数を示す。

該遷移金属化合物と、上記一般式(VII)～(XII)で表されるジオールとの反応生成物の一例としては、一般式(XIII)



で表される化合物を挙げることができる。

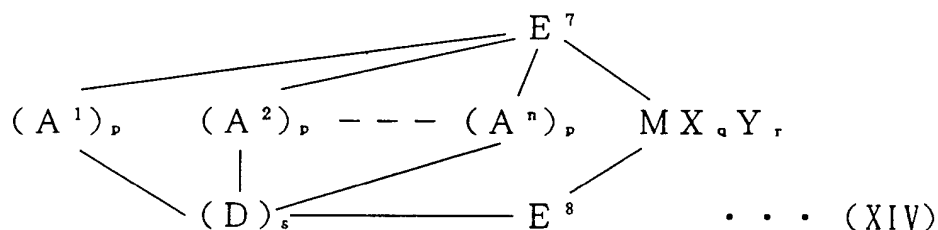
上記一般式(XIII)において、 M^1 は前記と同じ意味であり、 E^1 及び E^2 は炭素数1～20の炭化水素基で、*v*及び*x*はそれぞれ0

又は 1 を示し、 E^1 及び E^2 は Y^4 を介して架橋構造を形成するものである。 E^3 及び E^4 は σ 結合性配位子、キレート性の配位子又はルイス塩基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。

v' 及び x' はそれぞれ 0 ～ 2 の整数 [$v' + x'$ (M^1 の原子価 - 2) の整数] を示す。 Y^4 は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、 E^5 、 E^6 、 Y^5 、酸素原子又は硫黄原子を示し、 m は 0 ～ 4 の整数を示す。 E^5 及び E^6 は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、 Y^5 は炭素原子又は硅素原子を示す。

分岐状エチレン系マクロモノマーを製造する場合、特に好ましい遷移金属化合物としては、チタニウムのアルコキシ化合物を挙げることができる。

さらに、(A) 成分の遷移金属化合物として、一般式 (XIV)



で表される構造を有する多重架橋型の化合物を用いることができる。

前記一般式 (XIV) において、 M は周期律表第 3 ～ 10 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属などが挙げられるが、これらの中では重合活性などの点からチタニウム、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。 E^7 及び E^8 はそれぞれ σ 結合性又は π 結合性の配位子を示し、 $(A^1)_p$ 、 $(A^2)_p$ 、

$---$ (A^n)、及び (D)、を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なってもよい。該 E^7 の具体例としては、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基 ($-N<$)、ホスフィド基 ($-P<$)、炭化水素基 [$>CR-$, $>C<$]、珪素含有基 [$>SiR-$, $>Si<$] (但し、 R は水素または炭素数1～20の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である) などが挙げられ、 E^8 の具体例としては、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基 ($-N<$, $-NR-$)、ホスフィド基 ($-P<$, $-PR-$)、酸素 ($-O-$)、硫黄 ($-S-$)、セレン ($-Se-$)、炭化水素基 [$-C(R)_2-$, $>CR-$, $>C<$]、珪素含有基 [$-SiR-$, $-Si(R)_2-$, $>Si<$] (ただし、 R は水素または炭素数1～20の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である) などが挙げられる。

また、 X は σ 結合性の配位子を示し、 X が複数ある場合、複数の X は同じでも異なってもよく、他の X や E^7 、 E^8 又は Y と架橋していてもよい。該 X の具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基、炭素数1～20のアシル基などが挙げられる。一方、 Y はルイス塩基を示し、 Y が複数ある場合、複数の Y は同じでも異なってもよく、他の Y や E^7 、 E^8 又は X と架橋してい

てもよい。該 Y のルイス塩基の具体例としては、アミン類，エーテル類，ホスフィン類，チオエーテル類などを挙げることができる。

次に、 A^1 ， A^2 ， $\cdots A^n$ はそれぞれ架橋基を示し、それらはたがいに同一でも、異なっているてもよい。この架橋基の具体例としては、例えば、メチレン，エチレン，エチリデン，イソプロピリデン，シクロヘキシリデン，1，2-シクロヘキシレン，ビニリデン ($CH_2 = C =$) などの一つの炭素原子で架橋されている構造の基が挙げられる。

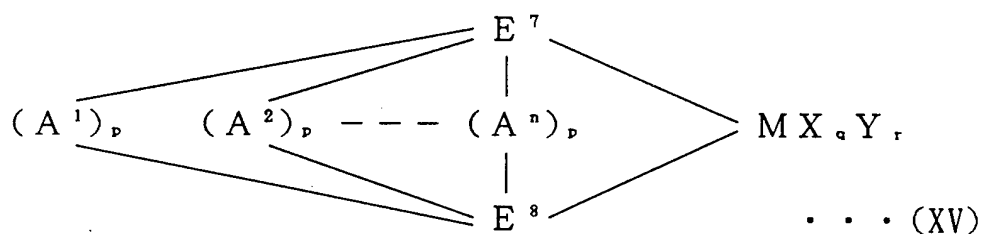
さらには、 R'_2Si ， R'_2Ge ， R'_2Sn ， $R'Al$ ， $R'P$ ， $R'P(=O)$ ， $R'N$ ，酸素 ($-O-$)，硫黄 ($-S-$)，セレン ($-Se$) [ただし、 R' は水素原子，ハロゲン原子，炭素数 1～20 の炭化水素基，炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基，珪素含有基又はヘテロ原子含有基であり、 R' が 2 つのときはたがいに同じでも異なっているてもよいし、たがいに結合して環構造を形成しているてもよい。] なども挙げることができる。このような架橋基の具体例としては、ジメチルシリレン，テトラメチルジシリレン，ジメチルゲルミレン，ジメチルスタニレン，メチルボリリデン ($CH_3 - B <$)，メチルアルミリデン ($CH_3 - Al <$)，フェニルホスフィリデン ($Ph - P <$)，フェニルホスフォリデン

($Ph - \overset{O}{\parallel} P <$)，メチルイミド，酸素 ($-O-$)，硫黄 ($-S-$)，セレン ($-Se-$) などがある。その他、 $A^1 \sim A^n$ として、ビニレン ($-CH=CH-$)，o-キシリレン

($-CH_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - CH_2 -$) ; 1，2-フェニレンなども挙げることができる。

Dは架橋基を示し、Dが複数ある場合、複数のDは同じでも異なっているてもよい。該Dの具体例としては $R''C$, $R''Si$, $R''Ge$, $R''Sn$, B, Al, P, P(=O), N(ただし、 R'' は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基である。)などを挙げることができる。 n は2～4の整数、 p は1～4の整数で、各 p は同一であっても異なっているてもよく、 q は1～5の整数で $\{(Mの原子価) - 2\}$ を示し、 r は0～3の整数、 s は0～4の整数で、 s が0の場合、 $(A^1)_p$, $(A^2)_p$, \dots $(A^n)_p$ と E^8 が直接結合を形成する。

前記一般式(XIV)で表される化合物の中で、 s が0の場合、すなわちDの架橋基がない一般式(XV)



(式中、M, E^7 , E^8 , X, Y, A^1 , A^2 , \dots A^n , n , p , q 及び r は前記と同じである。)

で表される遷移金属化合物が好適である。

このような遷移金属化合物の具体例としては、(1, 1'-ジメチルシリレン)(2, 2'-イソプロピリデン)-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 1'-ジメチルシリレン)(2, 2'-ジメチルシリレン)-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド, (1, 1'-ジメチルシリレン)(2, 2'-イソプロピリデン)-ビス(シクロペンタジエニル)

ジルコニウムジメチル, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジベンジル, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリメチルシリル), (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリメチルシリルメチル), (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメトキシド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホネート), (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - メチレン) - ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - メチレン) - ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - ジメチルシリレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - シクロヘキシリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - ジメチルシリレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド,

(1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジメチル, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジベンジル, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムビス (トリメチルシリル), (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムビス (トリメチルシリルメチル), (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジメトキシド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホネート), (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - エチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル)

(3', 4' - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - (4 - メチルシクロペンタジエニル) (4' - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - ジメ

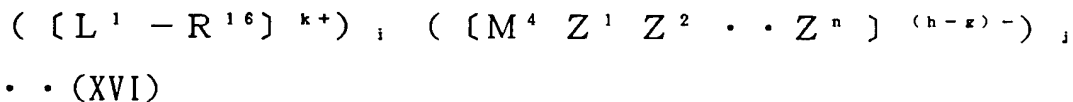
チルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - (3, 4, 5 -
 トリメチルシクロペンタジエニル) (3', 4', 5' - トリメチ
 ルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -
 ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - (4 - n -
 ブチルシクロペンタジエニル) (4' - n - ブチルシクロペンタジ
 エニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン)
 (2, 2' - イソプロピリデン) (4 - t e r t - ブチルシクロペ
 ンタジエニル) (4' - t e r t - ブチルシクロペンタジエニル)
 ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2,
 1' - イソプロピリデン) - (3 - メチルインデニル) (3' - メ
 チルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチル
 シリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - (3 - メチルインデ
 ニル) (3' - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1,
 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - ジメチルシリレン) - (3
 - メチルインデニル) (インデニル) ジルコニウムジクロリド,
 (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン)
 - (4, 7 - ジメチルインデニル) (インデニル) ジルコニウムジ
 クロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロ
 ピリデン) - (4, 5 - ベンゾインデニル) (インデニル) ジルコ
 ニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' -
 イソプロピリデン) - (4, 7 - ジメチルインデニル) (4', 7'
 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - ジ
 メチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - (4, 5 - ベ
 ンゾインデニル) (4, 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジク
 ロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピ
 リデン) - (3 - メチルインデニル) (3' - メチルインデニル)

ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) - (3 -エチルインデニル) (3' -エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) - (3 -n -ブチルインデニル) (3' -n -ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) - (3 -tert -ブチルインデニル) (3' -tert -ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) - (3 -トリメチルシリルインデニル) (3' -トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) - (3 -ベンジルインデニル) (3' -ベンジルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -エチレン) - (インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) - (インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (3, 3' -イソプロピリデン) (4, 4' -イソプロピリデン) - (1 -ホスファシクロペンタジエニル) (1' -ホスファシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (3, 1' -イソプロピリデン) (4, 2' -イソプロピリデン) - (1 -ホスファシクロペンタジエニル) (4' -シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど、及びこれらの化合物におけるジルコニウムを、チタニウム又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。もちろん、これらに限定されるものではない。また、他の族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってもよい。

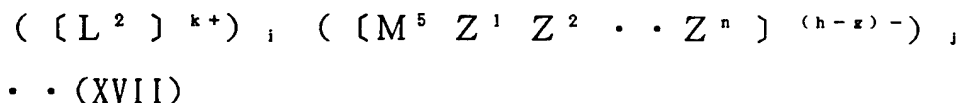
これらの（Ａ）成分の遷移金属化合物は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

一方、該重合触媒において、（Ｂ）成分として用いられる、前記（Ａ）成分の遷移金属化合物又はその派生物からイオン性の錯体を形成しうる化合物としては、（Ｂ－１）該（Ａ）成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、（Ｂ－２）アルミノキサン及び（Ｂ－３）ルイス酸を例示することができる。

該（Ｂ－１）成分のイオン性化合物としては、前記（Ａ）成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物であればいずれのものでも使用できるが、カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物、特にカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる配位錯化合物を好適に使用することができる。このようなカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物としては、一般式



又は



（但し、 L^2 は M^6 、 $R^{17}R^{18}M^7$ 、 R^{19} 、 C 又は $R^{20}M^7$ である）

（式中、 L^1 はルイス塩基、 M^4 及び M^5 はそれぞれ周期律表の 5 族、6 族、7 族、8～10 族、11 族、12 族、13 族、14 族及び 15 族から選ばれる元素、好ましくは 13 族、14 族及び 15 族から選ばれる元素、 M^6 及び M^7 はそれぞれ周期律表の 3 族、4 族、5 族、6 族、7 族、8～10 族、1 族、11 族、2 族、12 族及び

17族から選ばれる元素、 $Z^1 \sim Z^n$ はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 $Z^1 \sim Z^n$ はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。 R^{16} は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^{17} 及び R^{18} はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{19} は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^{20} はテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニンなどの大環状配位子を示す。 g は M^4 、 M^5 の原子価で1～7の整数、 h は2～8の整数、 k は $[L^1 - R^{16}]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1～7の整数、 i は1以上の整数、 $j = (i \times k) / (h - g)$ である。))

で表される化合物である。

ここで、上記 L^1 で示されるルイス塩基の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブロモ-N,N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N,N-ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、ジフェニルフォスフィンなどのフォスフィン類、ジメチルエーテル、

ジエチルエーテル，テトラヒドロフラン，ジオキサンなどのエーテル類、ジエチルチオエーテル，テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、エチルベンゾエートなどのエステル類などが挙げられる。

また、 M^4 及び M^5 の具体例としては、B, Al, Si, P, As, Sb など、好ましくは B 又は P, M^6 の具体例としては、Li, Na, Ag, Cu, Br, I など、 M^7 の具体例としては、Mn, Fe, Co, Ni, Zn などが挙げられる。 $Z^1 \sim Z^n$ の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基；ジエチルアミノ基、炭素数 1～20 のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基、炭素数 6～20 のアリールオキシ基としてフェノキシ基；2, 6-ジメチルフェノキシ基；ナフチルオキシ基、炭素数 1～20 のアルキル基としてメチル基；エチル基；*n*-プロピル基；イソプロピル基；*n*-ブチル基；*n*-オクチル基；2-エチルヘキシル基、炭素数 6～20 のアリール基；アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基；*p*-トリル基；ベンジル基；4-*t*-ブチルフェニル基；2, 6-ジメチルフェニル基；3, 5-ジメチルフェニル基；2, 4-ジメチルフェニル基；2, 3-ジメチルフェニル基、炭素数 1～20 のハロゲン置換炭化水素基として *p*-フルオロフェニル基；3, 5-ジフルオロフェニル基；ペンタクロロフェニル基；3, 4, 5-トリフルオロフェニル基；ペンタフルオロフェニル基；3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、ハロゲン原子として F, Cl, Br, I、有機メタロイド基として五メチルアンチモン基，トリメチルシリル基，トリメチルゲルミル基，ジフェニルアルシン基，ジシクロヘキシルアンチモン基，ジフェニル硼素基が挙げられる。 R^{16} , R^{18} の

具体例としては先に挙げたものと同様なものが挙げられる。 R^{17} 及び R^{18} の置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などのアルキル基で置換されたものが挙げられる。ここで、アルキル基は通常炭素数が1～6であり、置換されたアルキル基の数は1～5の整数である。

上記一般式(XVI)，(XVII)の化合物の中では、 M^4 ， M^5 が硼素であるものが好ましい。

一般式(XVI)で表される化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム，テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム，テトラフェニル硼酸ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム，テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム，テトラフェニル硼酸メチルトリフェニルアンモニウム，テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム，テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム，テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム，テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)，テトラフェニル硼酸トリメチルスルホニウム，テトラフェニル硼酸ベンジルメチルスルホニウム，テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム，テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム，テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム，テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラブチルアンモニウム，テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム，テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸〔メチル

トリ (n-ブチル) アンモニウム], テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 [ベンジルトリ (n-ブチル) アンモニウム], テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルジフェニルアンモニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルトリフェニルアンモニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸アニリニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルアニリニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリメチルアニリニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチル (m-ニトロアニリニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニルメチル) 硼酸ジメチル (p-ブロモアニリニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ピリジニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (4-シアノピリジニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (N-メチルピリジニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (N-ベンジルピリジニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (2-シアノ-N-メチルピリジニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (4-シアノ-N-メチルピリジニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (4-シアノ-N-ベンジルピリジニウム), テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリメチルスルホニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ベンジルジメチルスルホニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラフェルホスホニウム, テトラキス (3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル) 硼酸ジメチルアニリウム, トリス (ペンタフルオロフェニル) (p-トリフルオロメチルテトラフル

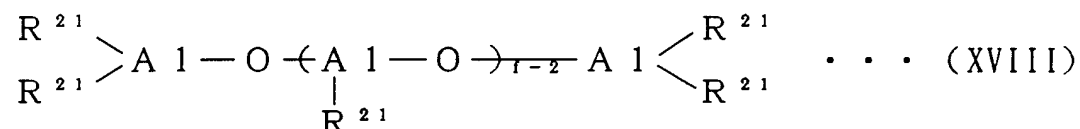
オロフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル) (p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル) 硼酸トリエチルアンモニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル) (p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル) 硼酸ピリジニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル) (p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル) 硼酸(N-メチルピリジニウム), トリス(ペンタフルオロフェニル) (p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル) 硼酸(2-シアノ-N-メチルピリジニウム), トリス(ペンタフルオロフェニル) (p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル) 硼酸(4-シアノ-N-ベンジルピリジニウム), トリス(ペンタフルオロフェニル) (p-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル) 硼酸トリフェニルホスホニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル) (2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸ジメチルアニリニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル) (2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸トリエチルアンモニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル) (2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸ピリジニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル) (2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸(N-メチルピリジニウム), トリス(ペンタフルオロフェニル) (2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸(2-シアノ-N-メチルピリジニウム), トリス(ペンタフルオロフェニル) (2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸(4-シアノ-N-ベンジルピリジニウム), トリス(ペンタフルオロフェニル) (2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジニル) 硼酸トリフェニルホスホニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル) (フェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム, トリス(ペンタフルオロ

フェニル)〔3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム, トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-トリフルオロメチルフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム, トリフェニル(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム, ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウムなどが挙げられる。

一方、一般式(XVII)の化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸フェロセニウム, テトラフェニル硼酸銀, テトラフェニル硼酸トリチル, テトラフェニル硼酸(テトラフェニルポリフィリンマンガン), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(1, 1'-ジメチルフェロセニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸アセチルフェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ホルミルフェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸シアノフェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸銀, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリチル, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸リチウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ナトリウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラフェニルポリフィリンマンガン), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラフェニルポリフィリン鉄クロライド), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラフェニルポリフィリン亜鉛), テトラフルオロ硼酸銀, ヘキサフルオロ砒素酸銀, ヘキサフルオロアンチモン酸銀などが挙げられる。

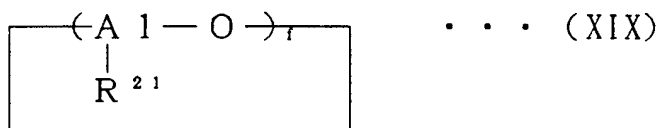
この(B-1)成分である、該(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物は一種用いてもよ

く、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、該（A）成分の遷移金属化合物及び上記（B-1）成分のイオン性の錯体を形成するイオン性化合物からなる成分がポリカチオン錯体であってもよい。一方、（B-2）成分のアルミノキサンとしては、一般式（XVIII）



〔式中、 R^{21} はそれぞれ独立して炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基、ハロゲン原子、より好ましくはアルキル基、 f は重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。〕

で表される鎖状アルミノキサン、及び一般式（XIX）



〔式中、 R^{21} は前記と同じであり、 f は通常3～50、好ましくは3～40の整数である。〕

で表される環状アルミノキサンを挙げることができる。

また、一般式（XVIII）及び（XIX）で示されるアルミノキサンを水などの活性水素をもつ化合物で変性した通常の溶剤に不溶な変性アルミノキサンも好適に使用することができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段につ

いては特に制限はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物の吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

さらに、(B-3)成分のルイス酸については特に制限はなく、有機化合物でも固体状無機化合物でもよい。有機化合物としては、硼素化合物やアルミニウム化合物などが、無機化合物としてはマグネシウム化合物、アルミニウム化合物などが好ましく用いられる。該有機アルミニウム化合物としては例えば、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムメチル, (1, 1-ビス-2-ナフトキシ)アルミニウムメチルなどが、マグネシウム化合物としては例えば塩化マグネシウム, ジエトキシマグネシウムなどが、無機アルミニウム化合物としては酸化アルミニウム, 塩化アルミニウムなどが、硼素化合物としては例えばトリフェニル硼素, トリス(ペンタフルオロフェニル)硼素, トリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]硼素, トリス[(4-フルオロメチル)フェニル]硼素, トリメチル硼素, トリエチル硼素, トリ-n-ブチル硼素, トリス(フルオロメチル)硼素, トリス(ペンタフルオロエチル)硼素, トリス(ノナフルオロブチル)硼素, トリス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)硼素, トリス(3, 5-ジフルオロ)硼素, トリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)

フェニル) 硼素, ビス (ペンタフルオロフェニル) フルオロ硼素, ジフェニルフルオロ硼素, ビス (ペンタフルオロフェニル) クロロ硼素, ジメチルフルオロ硼素, ジエチルフルオロ硼素, ジー n - ブチルフルオロ硼素, ペンタフルオロフェニルジフルオロ硼素, フェニルジフルオロ硼素, ペンタフルオロフェニルジクロロ硼素, メチルジフルオロ硼素, エチルジフルオロ硼素, n - ブチルジフルオロ硼素などが挙げられる。これらのルイス酸は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明においては、該 (B) 触媒成分として、上記 (B - 1) 成分、(B - 2) 成分、(B - 3) 成分をそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明で用いられる重合触媒においては、所望により、(C) 成分として、一般式 (XX)



(式中、 R^{22} は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、Qは水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基又はハロゲン原子を示し、mは 1 ~ 3 の整数である)

で表される有機アルミニウム化合物を用いることができる。

特に、(B) 成分として (B - 1) として示した (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物を用いる場合に、(C) 有機アルミニウム化合物を併用することによって高い活性を得ることができる。

前記一般式 (XX) で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジク

ロリド，エチルアルミニウムジクロリド，ジメチルアルミニウムフルオリド，ジイソブチルアルミニウムヒドリド，ジエチルアルミニウムヒドリド，エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

次に、本発明においては、前記（A），（B）及び所望に応じて用いられる（C）触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。

該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 ， Al_2O_3 ， MgO ， ZrO_2 ， TiO_2 ， Fe_2O_3 ， B_2O_3 ， CaO ， ZnO ， BaO ， ThO_2 やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ，ゼオライト，フェライト，グラスファイバーなどが挙げられる。これらの中では、特に SiO_2 ， Al_2O_3 が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩，硝酸塩，硫酸塩などを含有してもよい。

一方、上記以外の無機担体として、 MgCl_2 ， $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などのマグネシウム化合物やその錯塩、あるいは $\text{MgR}^{23}_x\text{X}^3$ ，で表される有機マグネシウム化合物などを挙げることもできる。ここで、 R^{23} は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は炭素数6～20のアリール基、 X^3 はハロゲン原子又は炭素数1～20のアルキル基を示し、 x は0～2、 y は0～2である。

また、有機担体としては、ポリスチレン，スチレンージビニルベ

ンゼン共重合体、置換ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げることができる。

ここで、用いられる担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常 $1 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

また、担体の比表面積は、通常 $1 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積は通常 $0.1 \sim 5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは $0.3 \sim 3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である。

比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えばBET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる（ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ，第60巻，第309ページ（1983年）参照）。

さらに、上記担体は、通常 $150 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $200 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成して用いることが望ましい。

担体に担持させる方法については特に制限はなく、従来慣用されている方法を用いることができる。

次に、本発明における各触媒成分の使用割合について説明する。触媒成分として（１）（Ａ）成分と（Ｂ－１）成分とを用いる場合には、（Ａ）成分／（Ｂ－１）成分モル比が $1 / 0.1 \sim 1 / 100$ 、好ましくは $1 / 0.5 \sim 1 / 10$ 、より好ましくは $1 / 1 \sim 1 / 5$ の範囲にあるように両成分を用いるのが望ましい。（２）（Ａ）成分

と (B-1) 成分と (C) 成分とを用いる場合には、(A) 成分 / (B-1) 成分モル比は前記 (1) の場合と同様であるが、(A) 成分 / (C) 成分モル比は $1 / 2000 \sim 1 / 1$ 、好ましくは $1 / 1000 \sim 1 / 5$ 、より好ましくは $1 / 500 \sim 1 / 10$ の範囲にあるのが望ましい。

また、(3) (A) 成分と (B-2) 成分とを用いる場合には、(A) 成分 / (B-2) 成分モル比が $1 / 10 \sim 1 / 10000$ 、好ましくは $1 / 20 \sim 1 / 5000$ 、より好ましくは $1 / 30 \sim 1 / 2000$ の範囲にあるように両成分を用いるのが望ましい。(4) (A) 成分と (B-2) 成分と (C) 成分とを用いる場合には、(A) 成分 / (B-2) 成分モル比は前記 (3) の場合と同様であるが、(A) 成分 / (C) 成分モル比は $1 / 2000 \sim 1 / 1$ 、好ましくは $1 / 1000 \sim 1 / 2$ 、より好ましくは $1 / 500 \sim 1 / 5$ の範囲にあるのが望ましい。

さらに、(5) (A) 成分と (B-3) 成分とを用いる場合には、(A) 成分 / (B-3) 成分モル比が $1 / 0.1 \sim 1 / 2000$ 、好ましくは $1 / 0.2 \sim 1 / 1000$ 、より好ましくは $1 / 0.5 \sim 1 / 500$ の範囲にあるように両成分を用いるのが望ましい。(6)

(A) 成分と (B-3) 成分と (C) 成分とを用いる場合には、(A) 成分 / (B-3) 成分モル比は前記 (5) の場合と同様であるが、(A) 成分 / (C) 成分モル比は $1 / 2000 \sim 1 / 1$ 、好ましくは $1 / 1000 \sim 1 / 5$ 、より好ましくは $1 / 500 \sim 1 / 10$ の範囲にあるのが望ましい。

本発明の分岐状エチレン系マクロモノマー及び共重合体を得るための重合方法については、特に制限はなく、不活性炭化水素などを用いる溶媒重合法（懸濁重合，溶液重合）又は実質上不活性炭化水

素溶媒の存在しない条件で重合する塊状重合法、気相重合法も利用できる。

重合に際して使用される炭化水素系溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、二塩化エチレン、クロロベンゼンなどの塩素含有溶媒などが挙げられる。

重合温度としては、 $-100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、重合圧力としては、常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ で行うのが一般的であるが、好ましくは $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、さらに好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、常圧 $\sim 20 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の範囲である。

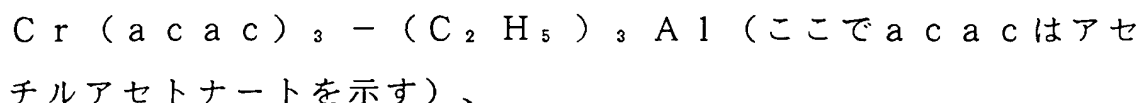
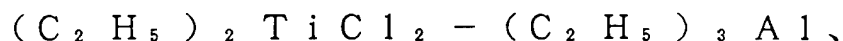
分岐状エチレン系マクロモノマーを製造する場合、分子量の制御は低分子量化する一般的方法、例えば、温度を高める方法、モノマーの仕込量を下げる方法、触媒量を増加する方法などが用いられる。また、共重合体を製造する場合、分子量の制御は、通常用いられる方法、例えば、①水素、②温度、③モノマー濃度、④触媒濃度などで制御することができる。

本発明はまた、前記分岐状エチレン系マクロモノマーを水添処理してなる実質上不飽和基を含まない分岐状エチレン系重合体をも提供するものである。この水添処理方法については、特に制限はなく、公知の水添触媒の存在下に、該マクロモノマーを水素添加することにより、所望の実質上不飽和基を含まない分岐状エチレン系重合体を得られる。この水添処理された分岐状エチレン系重合体は、ワックスとして種々の用途、例えば、粘度指数の制御された潤滑油基剤や添加剤などとして有用である。

ここで、使用される水素化触媒としては、前記詳述したものの他、オレフィン化合物の水素化に際して一般に使用されている触媒であれば使用可能であり、特に制限されないが、例えば次のようなものを挙げることができる。

不均一系触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金又はこれらの金属をカーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタンなどの担体に担持させた固体触媒、例えばニッケル／シリカ、ニッケル／ケイソウ土、パラジウム／カーボン、パラジウム／シリカ、パラジウム／ケイソウ土、パラジウム／アルミナなどを挙げるができる。また、ニッケル系触媒としては、ラネーニッケル触媒など、白金系触媒では、酸化白金触媒、白金黒などを挙げるができる。均一系触媒としては、周期律表 8 ～ 10 族の金属を基体とするもの、例えばナフテン酸コバルト／トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト／*n*-ブチルリチウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウムなどの Ni, Co 化合物と周期律表 1, 2, 3 族から選ばれる金属の有機金属化合物からなるもの、又は Rh 化合物などを挙げることができる。

また、エム・एस・サロアン (M. S. Saloan) らが開示しているチーグラ系水素化触媒 (J. Am. Chem. Soc., 85, 4014 (1983)) も有効に使用できる。これらの触媒としては、例えば、次のようなものを挙げるができる。



$\text{Na}(\text{acac})_3 - (\text{iC}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 、
 $\text{Mn}(\text{acac})_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、
 $\text{Fe}(\text{acac})_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、
 $\text{Ca}(\text{acac})_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、
 $(\text{C}_7\text{H}_5\text{COO})_3\text{Co} - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、

水添処理における触媒の使用量については、マクロモノマー中の残存不飽和基含量と水素化触媒成分とのモル比が $10^7 : 1 \sim 10 : 1$ 、好ましくは $10^6 : 1 \sim 10^2 : 1$ の範囲にあるように選ぶのが望ましい。

また、水素の張り込み圧力は、常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の範囲が望ましい。さらに、反応温度は、マクロモノマーが分解しない範囲で高い方が好ましく、通常 $-100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $10 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲で選ばれる。

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

(1) メチルアルミノキサンの調製

窒素置換した内容積 500 ミリリットルのガラス製容器に、トルエン 200 ミリリットル、硫酸銅 5 水塩 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 17.8 g (71 ミリモル) 及びトリメチルアルミニウム 24 ミリリットル (250 ミリモル) を入れ、 40°C で 8 時間反応させた。その後、固体成分を除去して得られた溶液をメチルアルミノキサン含有のトルエン溶液として用いた。

(2) マクロモノマーの製造

2 リットル三つ口フラスコをエチレンで置換したのち、トルエン 1000 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム (TIBA)

4 ミリモル、上記 (1) で調製したメチルアルミノキサンをアルミニウム原子で 80 ミリモル及びペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド 0.3 ミリモルを仕込み、40 °C でエチレンを連続的に常圧で供給して 10 時間重合を行った。重合終了後、少量のメタノールを投入したあと、塩酸水／トルエン系で脱灰、分液処理を行った。トルエン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち、トルエンを留去することにより、ワックス状の生成物 3.5 g が得られた。

(3) マクロモノマーの評価

① ^1H -NMR 測定 (CDCl_3 , 50 °C) の結果

末端メチル基／ビニル基モル比は 8 / 1 であり、ビニル基含有量は全不飽和基に対して 90 モル % であった。

② ^{13}C -NMR 測定 (CDCl_3 , 50 °C) の結果

メチル基ピークとして、10.5 ~ 11.0 ppm (エチル分岐), 13.5 ~ 14.0 ppm (ブチル以上の分岐), 19.0 ~ 20.0 ppm (メチル分岐) が存在し、ピーク強度比は、メチル分岐 : エチル分岐 : ブチル以上の分岐が 2 : 1 : 4 であった。

また、メチル基に隣接するメチレン基のピーク強度比から、ブチル分岐 : ヘキシル以上の分岐 (モル比) は 1 : 3 であった。これより、メチル分岐 : エチル分岐 : ブチル分岐 : ヘキシル以上の分岐 (モル比) が 2 : 1 : 1 : 3 の構造組成を有するマクロモノマーであることが確認された。

③ 重量平均分子量の測定

装置 : ウォーターズ ALC / GPC 150 C, カラム : 東ソー (株) 製, TSK HM + GMH 6 × 2, 溶媒 : 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン, 温度 : 135 °C, 流量 : 1 ミリリットル / 分の条

件にてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により、ポリエチレン換算で分子量の測定を行った。その結果、重量平均分子量（Mw）は3,300であった。

実施例 2

実施例 1 - (2) で得られた分岐状マクロモノマー0.2 gを、窒素雰囲気下にトルエン50ミリリットルに溶解した。これにトリイソブチルアルミニウム0.5ミリモルを加え、攪拌しながら窒素をエチレンに変え常圧で流通した。

さらに、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸アニリニウム塩20マイクロモル、（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル）チタンシランジクロリド10マイクロモルを加え、90℃でエチレン流通下常圧にて30分間重合した。次いで、未反応のマクロモノマーを除去するために、トルエンで室温下に洗浄を充分に行い、エチレン系共重合体3.7 gを得た。

このものは、135℃、デカリン中で測定した極限粘度が2.6デシリットル/gであり、 ^{13}C -NMRではマクロモノマーに認められた10.5 ppmのエチル分岐、13.5 ppmのブチル以上の分岐、19.5 ppmのメチル分岐に基づく吸収が認められた。

また、 ^1H -NMRより算出した CH_3/CH_2 モル比は1/186であった。

実施例 3

実施例 1 - (2) で得られたマクロモノマーを、デカリン溶液中において、温度140℃、マクロモノマー濃度0.1重量%、水素分圧30 kg/cm² G、カーボン担持ルテニウム触媒（Ru含有量5重量%）濃度4重量%、反応時間6時間の条件下にて水素添加し

たのち、得られた重合体を反応溶液より単離した。

このものは、 ^1H -NMR解析の結果、不飽和基の吸収は認められなかった。

実施例 4

内容量1.4リットルの攪拌式オートクレーブに、脱水トルエン500ミリリットルを仕込み、さらに実施例1-(1)で調製したメチルアルミノキサン4ミリモル(A1原子として)及び実施例1-(2)で得られたマクロモノマー1gを添加した。その後、攪拌溶解して、(2,2'-ジメチルシリレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド0.01ミリモルを加え、50℃まで昇温したのち、プロピレンを導入し、6.0 kg/cm² Gの状態を保持したまま、1時間重合を行った。重合終了後、気相部をパージし、スラリー部をろ取乾燥することで、パウダー状のプロピレン共重合体35gを得た。

この共重合体は、135℃、デカリン中で測定した極限粘度が0.8デシリットル/gであり、 ^{13}C -NMR測定ではマクロモノマーに認められた10.5ppmのエチル分岐、13.5ppmのブチル分岐以上の分岐に基づく吸収を確認した。また、 ^1H -NMRより求めたマクロモノマーセグメントの含有量は0.2重量%であった。さらに、DSC(示差走査熱量計)測定により融点は142.5℃であり、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)は2.6であった。

実施例 5

(1) メチルアルミノキサンの調製

実施例1-(1)で調製したメチルアルミノキサンのトルエン溶液からトルエンを留去し、得られた固体成分をさらに130℃、3

$\times 10^{-3}$ トールの減圧下で5時間処理した。この固体成分を再度トルエンに溶解してメチルアルミノキサンのトルエン溶液として用いた。

(2) スチレン／マクロモノマー共重合体の製造

内容量1.4リットルの攪拌式オートクレーブに、脱水トルエン500ミリリットルを仕込み、さらに上記(1)で調製したメチルアルミノキサン5ミリモル(A1原子として)、実施例1-(2)で得られたマクロモノマー1g、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリブトキシド0.03ミリモル及びスチレン200ミリリットルを加え、4kg/cm² Gの圧力下、80℃で2時間共重合を行った。重合終了後、反応混合物を多量のメタノールに投入し、固体部をろ取乾燥して共重合体30gを得た。

この共重合体は、135℃、デカリン中で測定した極限粘度が0.8デシリットル/gであり、¹³C-NMR測定ではマクロモノマーに認められた10.5ppmのエチル分岐、13.5ppmのブチル分岐以上の分岐に基づく吸収を確認した。また、¹H-NMRより求めたマクロモノマーセグメントの含有量は0.1重量%であった。さらに、DSC測定により融点は265℃であり、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)は2.2であった。

実施例6 (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドの製造

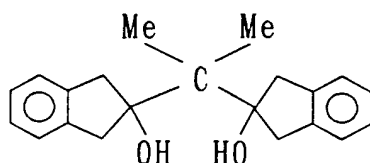
(1) 窒素置換した1リットル三つ口フラスコにマグネシウム10.8gとTHF45ミリリットルを入れ、ジブロモメタン0.6ミリリットルを滴下した。5分間攪拌した後、溶媒を減圧で留去し、新たにTHF200ミリリットルを加えた。 α, α' -ジクロロ- α, α' -キシレン18.3g(0.105モル)をTHF300ミリリットル

ルに溶解し、室温で3時間かけて滴下した。滴下終了後、更に15時間攪拌した。溶液を -78°C に冷却し、ジメチルマロン酸ジエチル6.8 g (36.2ミリモル)のTHF (100ミリリットル)溶液を1時間かけて滴下した後、室温に戻し、2時間攪拌後、室温で水100ミリリットルを加えた。混合物を吸引ろ過し、溶媒を減圧下留去した後、ジクロロメタンと1N塩化アンモニウム水溶液を用いて抽出し、有機層を水で2回洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。固体をろ過し、溶媒を留去することにより、黄色オイルを得た。更に、活性アルミナを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、ヘキサンで再結晶することにより、目的物(下記化合物a)を無色結晶として4.8 g (15.9ミリモル, 収率: 44%)得た。

このものの $^1\text{H-NMR}$ を求めたところ、次の結果が得られた。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 1.235 (s, 6H, CH_3), 3.002 (d, $J = 16.4\text{ Hz}$) および 3.470 (d, $J = 16.4\text{ Hz}$) (8H, CH_2), 3.767 (s, 2H, OH), 7.2~7.4 (mul, 8H, PhH)

化合物 a



(Meはメチル基を表す。以下同じ。)

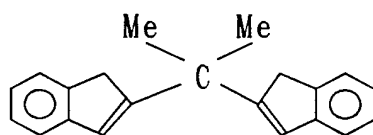
(2) (1)で得られた化合物a 4.8 g (15.9ミリモル)をジクロロメタン30ミリリットルに溶解し、p-トルエンスルホン酸3.04 g (15.9ミリモル)を加え8時間還流した。反応混合物を炭酸水素ナトリウム水溶液と水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで

乾燥した。沈殿をろ過し、溶媒を減圧下留去することにより黄色オイルを得た。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、ヘキサンで再結晶することにより目的物（下記化合物 b）を無色結晶として 2.3 g（8.6 ミリモル，収率：54%）得た。

このものの $^1\text{H-NMR}$ を求めたところ、次の結果が得られた。

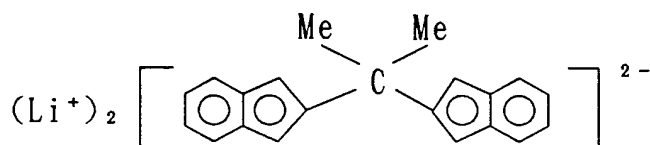
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ) : 1.586 (s, 6H, CH_3), 3.470 (s, 4H, CH_2), 3.767 (s, 2H, CpH), 6.9~7.5 (mul, 8H, PhH)

化合物 b



(3) 窒素置換したシュレンク管に上記の (1), (2) の反応を繰り返して得られた化合物 b を合計 6.2 g (22.7 ミリモル) とジエチルエーテル 50 ミリリットルを加えた。溶液を -78°C に冷却し、濃度 1.6 モル／リットルの n -ブチルリチウムを 28.4 ミリリットル (45.4 ミリモル) 滴下した。室温に戻すと徐々に白色沈殿が析出した。室温で 3 時間攪拌した後、上澄みを抜取り、沈殿を少量のジエチルエーテルで 2 回洗浄した。減圧乾燥することにより、ジリチウム塩（下記化合物 c）を無色粉末として得た。

化合物 c

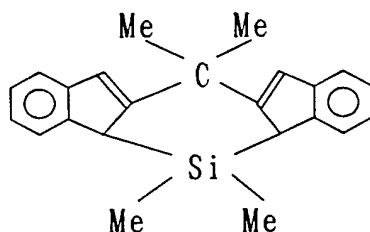


(4) 上記で得られたジリチウム塩 (化合物 c) を THF 100 ミリリットルに溶解した。蒸留したジクロロジメチルシラン 3.0 g (22.7 ミリモル) を室温でゆっくり滴下し、3 時間攪拌した。溶媒を留去し、ジクロロメタンと水を用いて抽出し有機層を水で 2 回洗浄した後、硫酸マグネシウムで脱水した。沈殿をろ過し、ヘキサンで再結晶することにより、無色結晶 (下記化合物 d) 6.5 g (19.6 ミリモル, 収率: 86.5%) を得た。

このものの $^1\text{H-NMR}$ を求めたところ、次の結果が得られた。

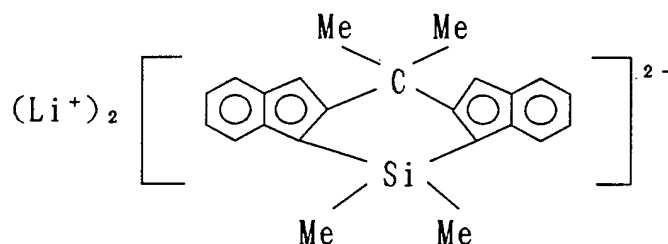
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): -0.354 (s, 6H, SiCH_3), 1.608 (s, 6H, CCH_3), 3.347 (s, 2H, SiCH), 6.785 (s, 2H, CpH), 6.9~7.6 (mul, 8H, PhH)

化合物 d



(5) 窒素置換したシュレンク管に (4) で得られた化合物 d 0.9 g (2.7 ミリモル) とヘキサン 50 ミリリットルを加えた。溶液を 0°C に冷却し、濃度 1.6 モル/リットルの n -ブチルリチウムを 3.4 ミリリットル (5.4 ミリモル) 滴下した。室温に戻すと徐々に白色沈殿が析出した。室温で 3 時間攪拌した後、上澄みを抜取り、沈殿をヘキサンで 2 回洗浄した。減圧乾燥することにより、ジリチウム塩 (下記化合物 e) をピンク色粉末として得た。

化合物 e

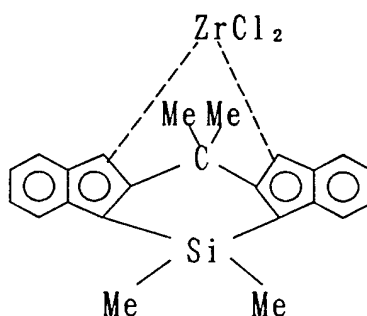


(6) 上記(5)で得られたジルチウム塩(化合物e)にトルエンを加え懸濁溶液にした。そこにテトラクロロジルコニウム630mg(2.7ミリモル)のトルエン懸濁溶液を0℃で滴下した。室温に戻し、24時間攪拌したのち、沈殿をろ過し、溶液を濃縮した。トルエン/ヘキサンで再結晶することにより、黄燈色結晶240mg(0.508ミリモル, 収率: 19%)を得た。

このものの¹H-NMRを求めたところ、次の結果が得られた。

¹H-NMR(重THF, δ): -0.172[s, 3H, SiCH₃), 0.749[s, 3H, SiCH₃), 1.346(s, 3H, CCH₃), 2.141(s, 3H, CCH₃), 3.654(s, 2H, CpH), 6.692(s, 2H, CpH), 6.9~8.1(mul, 8H, PhH)

ジルコニウム錯体



(7) エチレンマクロモノマーの製造

加熱，減圧乾燥した 1 リットルのオートクレーブに、アルゴン雰囲気下にヘキサン 500 ミリリットルを入れ、150℃まで昇温した。アルゴンを 11 kg/cm² G にあるまで導入した後、エチレンを導入し、全圧を 24 kg/cm² G としたのち、予め投入管にトルエン 20 ミリリットル、実施例 1-(1) で調製したメチルアルミノキサン 10 ミリモル、トリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモルおよび上記 (6) で得られたジルコニウム錯体 5 マイクロモルを調製しておいたものを、オートクレーブに投入し、全圧が 35 kg/cm² G で一定となるようエチレンを 5 分間連続的に供給し、重合を行った。その結果、85 g のマクロモノマーを得た。

(8) エチレンマクロモノマーの評価

① ¹H-NMR 測定結果

末端メチル基／ビニル基モル比は、10／1 であり、ビニル基含有量は、全不飽和基に対して 87% であった。

② ¹³C-NMR 測定結果

メチル基ピークとして 13.5～14 ppm (ブチル基以上の分岐) が存在した。更に、メチル基に隣接メチレン基のピーク位置は、22.8～23.0 ppm であり、ヘキシル基以上の分岐であることを確認した。

③ 重量平均分子量の測定

実施例 1-(3) と同様にして測定した結果、重量平均分子量 (M_w) は、5000 であった。

実施例 7

エチレン／ブテン-1 共重合マクロモノマーの製造

実施例 6-(7) において、トルエンに引き続き、ブテン-1 を 20 g 投入したこと以外は、実施例 6-(7) と同様にして共重合

体を製造した。その結果 35 g のマクロモノマーを得た。マクロモノマーの評価は以下の通りに行った。

① ^1H -NMR 測定結果

末端メチル基／ビニル基モル比は、15／1 であり、ビニル基含有量は、全不飽和基に対して 86% であった。

② ^{13}C -NMR 測定結果

メチル基ピークとして 13.5 ～ 14 ppm (ブチル基以上の分岐) が存在した。更に、メチル基に隣接メチレン基のピーク位置は、22.8 ～ 23.0 ppm であり、ヘキシル基以上の分岐であることを確認した。

また、ブテン-1 によって導入されたエチル分岐に基づく吸収として 11.1 ppm 付近にメチル基を、26.8 ppm 付近にメチレン基を確認した。

③ 重量平均分子量の測定

実施例 1 - (3) と同様にして測定した結果、重量平均分子量 (Mw) は、4500 であった。

実施例 8

(1) エチレン／ブテン-1／マクロモノマー三元共重合体の製造

内容積 1.4 リットルの攪拌式オートクレーブに、脱水トルエン 500 ミリリットルを仕込み、さらに実施例 5 - (1) で調製したメチルアルミノキサン 4 ミリモル (Al 原子として)、実施例 6 で得られたマクロモノマー 5 g 及びブテン-1 8 g を添加し、充分に攪拌してマクロモノマーを溶解した。その後、65℃まで昇温したのち、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリブトキシド 0.01 ミリモルを加え、ただちに水素をゲージ圧で 0.5 kg/

cm^2 導入し、エチレンをゲージ圧で 4 kg/cm^2 供給し続けた。重合終了後、脱圧したのち、多量のメタノールに反応混合物を投入し、さらにろ取乾燥して共重合体 48 g を得た。

この共重合体は、 135°C 、デカリン中で測定した極限粘度が 1.6 デシリットル/g であり、ブテン-1 単位含有量が 6.2 モル\% であった。また、ブテン-1 以外の分岐種としてヘキシル分岐以上の分岐が観測され、マクロモノマーが共重合していることが判明した。このマクロモノマーセグメントの含有量は 0.2 重量\% であった。さらに、重量平均分子量 (M_w) は 86000 であった。

(2) 共重合体のダイスウエル比の測定

ダイスウエル比 (D_R) を下記の条件で測定したところ、 2.4 であった。

なお、 $\{0.5 + 0.125 \times 10^5 M_w\}$ の値は 1.12 である。

<ダイスウエル比 (D_R)>

東洋精機製作所製のキャピログラフを用いて、キャピラリーノズル〔直径 (D_0) = 1.275 mm , 長さ (L) = 51.03 mm , $L/D_0 = 40$, 流入角 = 90° 〕より押出速度 1.5 mm/分 (剪断速度 10 sec^{-1})、温度 190°C の条件で押出して得られたストランドの直径 (D_1 , mm) を求め、この直径をキャピラリーノズル径で除した値 (D_1/D_0) をダイスウエル比 (D_R) とした。

なお、ストランドの直径 (D_1) は、押出したストランド長 5 cm (ノズル出口から 5 cm の長さ) の中央部の径の長軸及び短軸を5個の試料についてそれぞれ測定し、その平均値で表した。

(3) 共重合体の組成分布の測定

カラム充填剤として Chromosorb PNAN ($80/100 \text{ メッシュ}$) を充填した内径 10 mm , 長さ 250 mm のカラ

ムに、135℃で濃度約6g／リットルに調整したo-ジクロロベンゼンのポリマー溶液を定量ポンプで注入した。これを10℃／時間の速度で室温まで降温して充填剤にポリマーを吸着結晶化させた。その後、20℃／時間の昇温速度条件でo-ジクロロベンゼンを2cc／分の速度で送液した。溶出したポリマーは、赤外線検出器（装置：1-A Fox Boro CVF社，セル：CaF₂）でその濃度を測定し、溶出温度に対する組成分布曲線を得た。

その結果、ピークトップの溶出温度（T）は72.5℃であり、半値幅（W）は23.5℃であった。

なお、 $[-24.9 + 2470 / T]$ の値は9.2である。

実施例 9

（1）（1，1'-ジメチルシリレン）（2，2'-イソプロピリデン）-ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド（A-1）の製造

（1，1'-ジメチルシリレン）（2，2'-イソプロピリデン）-ビス（シクロペンタジエン）0.7g（3.2ミリモル）をヘキサン30ミリリットルに溶解したのち、これに-78℃でn-ブチルリチウム6.48ミリモル（1.5モル／リットルのヘキサン溶液）を滴下し、室温で5時間攪拌した。次いで、溶媒を留去したのち、ヘキサン20ミリリットルで洗浄後、白色固体を減圧乾燥した。この固体のトルエン懸濁液（20ミリリットル）に四塩化ジルコニウム0.8g（3.2ミリモル）を添加し、室温で12時間攪拌したのち、溶媒を留去し、ジクロロメタン／ヘキサンから再結晶を行うことにより、（1，1'-ジメチルシリレン）（2，2'-イソプロピリデン）-ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド0.3gを薄黄色の粉末として得た。

このものの $^1\text{H-NMR}$ を求めたところ、次の結果が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) : δ 1.01 [3H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$], 0.54 [3H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$], 1.52 [3H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 2.16 [3H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 6.17 (2H, m, $-\text{CH}-$), 6.53 (2H, m, $-\text{CH}-$), 6.82 (2H, m, $-\text{CH}-$)

なお、(1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス(シクロペンタジエン)は「オルガノメタリクス (Organometallics) 第10巻, 第3739ページ (1991年)」に記載の方法に従って合成した。

(2) マクロモノマーの製造

1リットル三つ口フラスコをエチレンで置換したのち、トルエン400ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) 1ミリモルを入れ、90℃まで昇温した。この溶液にエチレンを連続的に常圧で流通させ、飽和状態に達したのち、上記(1)で製造したジルコニウム錯体0.02ミリモル及びテトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸N, N-ジメチルアンモニウム0.02ミリモルを入れ、1時間重合を行った。重合終了後、反応混合物をメタノールに投入し、洗浄、ろ過、乾燥してマクロモノマー43gを得た。

(3) マクロモノマーの評価

実施例1-(3)と同様にして行った結果、末端メチル基/ビニル基モル比は8/1であり、ビニル基含有量は全不飽和基に対して72モル%であった。また、分岐種はヘキシル分岐以上であり、重量平均分子量 (Mw) は2,600であった。

産業上の利用の可能性

本発明の分岐状エチレン系マクロモノマーは、コモノマーとして

成形加工特性に優れる共重合体を与え、また、水添処理することにより、ワックスとして種々の用途、例えば、粘度指数の制御された潤滑油基剤や添加剤などとして有用な低分子量の分岐状エチレン系重合体を与えることができ、極めて有用な化合物である。

請 求 の 範 囲

(1) エチレンから誘導されるマクロモノマー、又はエチレンと、炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類の中から選ばれた少なくとも一種とから誘導されるマクロモノマーであって、(a) 末端メチル基とビニル基とのモル比〔末端メチル基／ビニル基〕が 1 より大きく 100 以下であり、かつ α -オレフィン、環状オレフィン又はスチレン類より直接誘導される分岐以外の分岐を有すること、(b) 全不飽和基に占めるビニル基の割合が 70 モル%以上であること、及び(c) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によって測定したポリエチレン換算の重量平均分子量 (Mw) が 100 ～ 20,000 の範囲にあることを特徴とする分岐状エチレン系マクロモノマー。

(2) 請求項 1 記載の分岐状エチレン系マクロモノマーと、エチレン、炭素数 3 ～ 20 の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類の中から選ばれた少なくとも一種とから誘導された共重合体であって、該マクロモノマーセグメントの含有量が 0.001 ～ 90 重量%であり、かつデカリン中、温度 135℃にて測定した極限粘度が 0.01 ～ 20 デシリットル/gであることを特徴とする共重合体。

(3) 重量平均分子量 (Mw) とダイスウエル比 (D_R) との関係が、式

$$D_R > 0.5 + 0.125 \times \log Mw$$

を満足する請求項 2 記載の共重合体。

(4) 昇温分別法によって得られる組成分布曲線の主ピークの半値幅〔W (°C)〕と主ピークトップの温度位置〔T (°C)〕との関係が、式

$$W \geq -24.9 + 2470 / T$$

を満足する請求項2記載の共重合体。

(5) 請求項1記載の分岐状エチレン系マクロモノマーを水添処理してなる実質上不飽和基を含まない分岐状エチレン系重合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08F10/02, C08F210/02, C08F290/00, C08F8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl⁶ C08F10/00-10/14, C08F110/00-110/14, C08F210/00-210/18, C08F212/00-212/36, C08F232/00-232/08, C08F290/00-290/14, C08F8/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L, CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A, P	JP, A, 5-320260 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), December 3, 1993 (03. 12. 93), Claim, (Family: none)	1-5
A	JP, A, 4-45105 (Tonen Corp.), February 14, 1992 (14. 02. 92), Claim, (Family: none)	1-5
A	JP, A, 3-28209 (Exxon Chemical Patents Inc.), February 7, 1991 (06. 02. 91), Claim & EP, A1, 366411	1-5
A	JP, A, 60-90203 (Exxon Research & Engineering Co.), May 21, 1985 (21. 05. 85), Claim & EP, A1, 129313 & US, A, 4500648	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

January 11, 1995 (11. 01. 95)

Date of mailing of the international search report

January 31, 1995 (31. 01. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl.⁸ C08F10/02, C08F210/02, C08F290/00, C08F8/04</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl.⁸ C08F10/00-10/14, C08F110/00-110/14, C08F210/00-210/18, C08F212/00-212/36,</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p>														
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> <p>WPI/L, CAS ONLINE</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A, P</td> <td>JP, A, 5-320260 (出光興産株式会社), 3.12月.1993 (03.12.93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, A, 4-45105 (東燃株式会社), 14.2月.1992 (14.02.92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, A, 3-28209 (エクソン・ケミカル・パテント・インク),</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	A, P	JP, A, 5-320260 (出光興産株式会社), 3.12月.1993 (03.12.93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5	A	JP, A, 4-45105 (東燃株式会社), 14.2月.1992 (14.02.92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5	A	JP, A, 3-28209 (エクソン・ケミカル・パテント・インク),	1-5
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号												
A, P	JP, A, 5-320260 (出光興産株式会社), 3.12月.1993 (03.12.93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5												
A	JP, A, 4-45105 (東燃株式会社), 14.2月.1992 (14.02.92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5												
A	JP, A, 3-28209 (エクソン・ケミカル・パテント・インク),	1-5												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>11.01.95</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>31.01.95</p>												
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>郵便番号100</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>保倉行雄 印</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3458</p>												

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	<p>6. 2月. 1991 (06. 02. 91), 特許請求の範囲 & EP, A1, 366411</p> <p>JP, A, 60-90203 (エクソン・リサーチ・アンド・ エンジニアリング・カンパニー), 21. 5月. 1985 (21. 05. 85), 特許請求の範囲 & EP, A1, 129313 & US, A, 4500648</p>	1-5

B. 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl.⁸ C08F232/00-232/08.
C08F290/00-290/14.C08F8/04